

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-184417

(43)Date of publication of application : 05.07.1994

(51)Int.Cl. C08L 67/04

C08K 5/00

(21)Application number : 05-218259 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 02.09.1993 (72)Inventor : SHINODA NORIMASA
OTAGURO MASAZO
IIMURO SHIGERU
MORIYA SHINOBU

(30)Priority

Priority number : 04237288 Priority date : 04.09.1992 Priority country : JP

(54) LACTIC ACID-TYPE POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition containing a lactic acidtype polymer, an ultraviolet absorber and a light stabilizer at specific ratios and useful as a molded article having excellent weather resistance and decomposable in natural environment to prevent the accumulation of wastes when discarded after use.

CONSTITUTION: This polymer composition contains (A) 100 pts.wt. of a lactic acid-type polymer having a molecular weight of preferably 30,000-500,000 [preferably at least one kind of polymer selected from polylactic acid [at least one kind of polymer such as poly(L-lactic acid) and poly(DL-lactic acid) having an L-lactic acid unit content of 50-100mol%] and a lactic acid-hydroxycarboxylic acid copolymer (at least one kind of polymer such as lactic acid-glycolic acid copolymer containing 30-98 mol% of lactic acid unit and 2-70mol% of glycolic acid unit)] and (B) 0.001-5 pts.wt. of at

least one kind of additive selected from ultraviolet absorber and light stabilizer (e.g. 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophenone). The composition preferably further contains 1-50 pts.wt. of a plasticizer such as glycerol triacetate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3256350

[Date of registration] 30.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 10.09.2003

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The lactic-acid system polymer constituent characterized by including at least a kind of additive 0.001 - 5 weight sections chosen from an ultraviolet ray absorbent and light stabilizer to the lactic-acid system polymer 100 weight section.

[Claim 2] The benzophenones in which an additive contains 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophenone and a 4-DODESHIROKIN-2-hydroxy benzophenone The benzotriazols containing 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol and 2-(2'-hydroxy-3', 5'-G tert-buthylphenyl) benzotriazol And the lactic-acid system polymer constituent according to claim 1 characterized by being a kind of additive chosen from the sebacate containing bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate at least.

[Claim 3] The lactic-acid system polymer constituent according to claim 1 with which

a lactic-acid system polymer is characterized by being a kind of polymer chosen from the polylactic acid and lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer at least.

[Claim 4] The lactic-acid system polymer constituent according to claim 1 or 3 characterized by the molecular weight of a lactic-acid system polymer being 30,000-500,000.

[Claim 5] The lactic-acid system polymer constituent according to claim 4 characterized by being a kind of polymer chosen from Pori (L-lactic acid) in which polylactic acid has 50-100 mol % of L-lactic acid units, Pori (DL-lactic acid) and Pori (D-lactic acid) with 50-100 mol % of D-lactic-acid units, and Pori (DL-lactic acid) at least.

[Claim 6] The lactic-acid system polymer constituent according to claim 4 with which a lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer is characterized by being a kind of polymer chosen from the lactic-acid-glycolic-acid copolymer with 30-98 mol % of lactic-acid units, and 2-70 mol % of glycolic-acid units, and the lactic-acid-hydroxy caproic-acid copolymer with 10-98 mol % of lactic-acid units, and 2-90 mol % of hydroxy caproic-acid units at least.

[Claim 7] The lactic-acid system polymer constituent according to claim 1 characterized by a lactic-acid system polymer constituent containing 1 - 50 weight section for a kind of plasticizer chosen from the lactic-acid oligomer and the lactide which are triacetin, a lactic acid, and degrees of polymerization 2-10 at least to the lactic-acid system polymer 100 weight section.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the lactic-acid system polymer constituent with which weatherability was improved. It is related with lactic-acid system polymer constituents with which the weatherability containing an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, etc. was improved in detail, such as a polylactic acid and lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, when polylactic acid is widely known as a hydrolysis nature polymer and this is applied to especially the inside of the body, the lactic acid generated by hydrolysis is nonpoisonous, and since it is changed into

carbon dioxide gas and water by the metabolic turnover and is discharged by insurance by it to the outside of the body, various application is expected as a medical-application way. For example, the suture for an operation of the living body absorptivity which consists of a filament of polylactic acid is indicated by JP,41-2734,B, and the pin for osteosynthesis which comes to fabricate polylactic acid is indicated by JP,63-68155,A.

[0003] The hydrolysis rate of polylactic acid is influenced by the degree of crystallinity and molecular weight. Moreover, L-lactic acid and D-lactic acid exist in a lactic acid, a configuration unit is the polymer of crystallinity [Pori / where only L-object consists only of a D-object / Pori (L-lactic acid) or Pori (D-lactic acid)], and Pori (DL-lactic acid) where the configuration unit of L-object and D-object is intermingled has a large hydrolysis rate compared with a small hydrolysis rate.

[0004] In order to improve the hydrolysis nature and the mechanical property of polylactic acid, the copolymer (copolymer) of a lactic acid, and a glycolic acid and various hydroxycarboxylic acid, such as a hydroxy caproic acid, is indicated. For example, the transplantation object for medical departments which the auxiliary implement for surgical operations which becomes JP,49-36597,B from the lactic-acid-glycolic-acid copolymer which consists of 65 - 85 % of the weight of lactic-acid units and 35 - 15 % of the weight of glycolic-acid units is indicated, and becomes the Patent Publication Showa No. 501611 [62 to] official report from the copolymer of a caprolactone and a lactide (annular dimer of a lactic acid) is indicated.

[0005] Since even the moisture in air hydrolyzes effectively, the polylactic acid or lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer is considered in application as basic raw materials of the resolvability general-purpose ingredient of disposable applications other than the medical-application ways above in recent years.

[0006] In case there is various knowledge about the hydrolysis rate of polylactic acid or a lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer, therefore the resolvability ingredient of a disposable application is built using these resin, it is comparatively easy to design an ingredient in accordance with the resolving time required of the application. For example, if duration of service is extent half a year, it is good to use Pori (L-lactic acid) of the amount of macromolecules, and duration of service is about several days, and it is desirable [after use] that being decomposed as promptly as possible uses a lactic-acid-glycolic-acid copolymer for a desirable application.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the resin moldings built with lactic-acid system polymers, such as a polylactic acid or

lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer, was used outdoors according to artificers' knowledge, it turned out that a fall on the strength is clearly caused early compared with the case where it is used in indoor, or a dark place or the living body, and phenomena, such as embrittlement, destruction, and disappearance, expect and happen early [reliance].

[0008] When early [the film built by expecting to maintain the reinforcement half a year at least by the knowledge of a hydrolysis rate in the case of the usual atmospheric temperature is used outdoors, and], it will become weak in about one month, and it will stop for example, already achieving the function. What was worse, extent by which this catabolic rate is promoted could not be expected at all; but that decomposition period was various.

[0009] Thus, when it is going to use lactic-acid system polymers, such as these polylactic acid and a lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer, as a resolvability resin moldings ingredient, understanding by early from the expected resolving time, when it is used outdoors will bring about the situation serious occasionally, and it serves as a big fault which can never be overlooked.

[0010] This invention solves the above-mentioned problem and aims at offering the lactic-acid system polymer constituent excellent in the weatherability by which the too early decomposition in the outdoors was controlled.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for the ability of the too early decomposition in the outdoors to be controlled effectively by adding the ultraviolet ray absorbent or light stabilizer of the amount of specification to a lactic-acid system polymer, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned purpose.

[0012] That is, this invention is a lactic-acid system polymer constituent characterized by including at least a kind of additive 0.001 – 5 weight sections which were chosen from an ultraviolet ray absorbent and light stabilizer to the lactic-acid system polymer 100 weight section.

[0013] The lactic-acid system polymer constituent of this invention is obtained by adding an ultraviolet ray absorbent or light stabilizer to lactic-acid system polymers, such as a polylactic acid and lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer, and mixing to them. The lactic-acid system polymer constituent of this invention is excellent in weatherability, and since the hydrolysis nature which a lactic-acid system polymer originally has is moreover maintained, even if it uses outdoors the moldings obtained from now on, it shows the same decomposition behavior as the case where it

is used in indoor or a dark place. Therefore, it is useful as materials of the moldings mainly used outdoors.

[0014] Hereafter, this invention is explained to a detail. In this invention, a lactic-acid system polymer points out the thing of a polylactic acid and lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer. Although L-object and D-object exist in a lactic acid, when only calling it a lactic acid in this invention and there is especially no notice, suppose that both L-object and D-object are pointed out. Moreover, the molecular weight of a polymer shall point out the thing of weight average molecular weight, especially when there is no notice.

[0015] The lactic-acid system polymer used for this invention is a copolymer of polylactic acid and a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid that may be copolymerized, and the copolymer used preferably is a copolymer of a lactic acid, or a lactide and hydroxycarboxylic acid.

[0016] both Pori (L-lactic acid) where a configuration unit consists only of L-lactic acid as polylactic acid used for this invention Pori (D-lactic acid) which consists only of a D-lactic acid and various Pori (DL-lactic acid) where an L-lactic acid unit and D-lactic-acid unit come out comparatively, and it exists — although — it can be used. Moreover, as hydroxycarboxylic acid which is the comonomer of a lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer used for this invention, a glycolic acid, hydroxybutyric acid, a hydroxy valeric acid, hydroxy pentanoic acid, a hydroxy caproic acid, hydroxy oenanthic acid, etc. are illustrated.

[0017] Lactic-acid system polymers used for this invention, such as a polylactic acid and lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer, can choose what is needed out of L-lactic acid, D-lactic acid, and hydroxycarboxylic acid, can make it a raw material monomer, and can be obtained by carrying out a dehydration polycondensation. As an approach of carrying out a dehydration polycondensation, it carries out in an organic solvent preferably and the approach of performing, while removing the heating dehydration condensation reaction of a lactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid and the generated water out of the system of reaction is mentioned. Moreover, it can also obtain by carrying out ring opening polymerization of the cyclic ester, such as the lactide which is the annular dimer of a lactic acid and glycolide which is the annular dimer of a glycolic acid, a caprolactone, propiolactone, a butyrolactone, and a valerolactone.

[0018] The moldings obtained from a lactic-acid system polymer is hydrolyzed with moisture, storm sewage, etc. in air also not only in underwater or the inside of soil but in the period currently used after abandonment. Therefore, with regards to properties,

such as moldings tensile strength, such as a film and a sheet, if molecular weight is low, tensile strength will fall, and if the molecular weight of a lactic-acid system polymer is high, its tensile strength will improve. However, if too high, fabrication nature will fall, and the inclination for shaping to become difficult is shown. As for the molecular weight of the lactic-acid system polymer used for this invention from this viewpoint, it is desirable that it is the range of 10,000–1,000,000. It is 30,000–500,000 still more preferably.

[0019] When a lactic-acid system polymer is polylactic acid, a sheet, a film, or other moldings are fabricated with melting extrusion molding, calender shaping, injection molding, etc. and heat treatment of a vacuum forming, pressure forming, vacuum pressure sky shaping, or heat setting etc. is performed under heating of it, by the case, crystallization progresses and the transparency of a moldings may be lost. concrete -- an L-lactic acid unit -- 100 mol % Pori (L-lactic acid) and D-lactic-acid unit -- 100-mol % -- in the case of Pori (D-lactic acid) which it has, in order to obtain a transparent moldings, it is necessary to perform temperature when performing heat treatment of the above-mentioned vacuum forming, pressure forming, vacuum pressure sky shaping, or heat setting etc. at about about 60–90-degree C low temperature, and it has a fault with the narrow temperature requirement of formation processing.

[0020] When this point is taken into consideration, in order to obtain a transparent moldings, Pori (DL-lactic acid) which consists of an L-lactic acid unit and a D-lactic-acid unit is more desirable than Pori (L-lactic acid) which consists only of an L-lactic acid unit, or Pori (D-lactic acid) which consists only of a D-lactic-acid unit. the polylactic acid specifically used preferably -- weight average molecular weight -- 30,000–500,000 -- it is -- and an L-lactic acid unit -- 50–100-mol % (still more preferably 70–100-mol %) -- Pori (L-lactic acid) which it has, and Pori (DL-lactic acid) -- it is -- D-lactic-acid unit -- 50–100-mol % (still more preferably 70–100-mol %) -- it is Pori (D-lactic acid) and Pori (DL-lactic acid) which it has.

[0021] When a lactic-acid system polymer is a lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer, resolvability is influenced with the content of a lactic-acid unit. When there were few contents of a lactic-acid unit and it is discarded after use, decomposition is very slow or decomposition is sometimes inadequate. As for the content of the lactic-acid unit in [this viewpoint to] a copolymer, it is desirable that it is more than 10 mol %.

[0022] Specifically, a desirable lactic-acid-glycolic-acid copolymer is a copolymer in which weight average molecular weight is 30,000–500,000, and has 2–70 mol % of

30-98 mol % and glycolic-acid units of lactic-acid units. A still more desirable presentation is a copolymer with 2-30 mol % of 70-98 mol % and glycolic-acid units of lactic-acid units. Moreover, a desirable lactic-acid-hydroxy caproic-acid copolymer is a copolymer in which weight average molecular weight is 30,000-500,000, and has 2-90 mol % of 10-98 mol % and hydroxy caproic-acid acid units of lactic-acid units. A still more desirable presentation is a copolymer with 2-80 mol % of 20-98 mol % and hydroxy caproic-acid acid units of lactic-acid units.

[0023] The optimal molecular weight of the lactic-acid system polymer used for this invention and a copolymer presentation are suitably chosen from the above-mentioned range according to the longest pasting period in the use application. If it illustrates based on this invention persons' knowledge, when duration of service will be more than half a year, it is good to use Pori (L-lactic acid) whose molecular weight is 150,000 or more. For example, when duration of service is about one month, as for 50,000 or more Pori (L-lactic acid) **, less than [5 mol %] **** Pori (DL-lactic acid) is preferably used [molecular weight] for ***** in D-lactic-acid unit or more by 100,000. Duration of service has D-lactic-acid unit other than the above-mentioned polymer used, and in several weeks, for several [only] days when good, a less than [15 mol %] **** lactic-acid-glycolic-acid copolymer is preferably used in less than [25 mol %] **** Pori (DL-lactic acid) or a glycolic-acid unit. case [moreover,] the high moldings of flexibility is required -- for example, a hydroxy caproic-acid unit -- about 60 -- about mol % -- if the included lactic-acid-hydroxy caproic-acid copolymer is used, the moldings suitable for the use for about three months will be obtained.

[0024] The lactic-acid system polymer constituent of this invention is preferably obtained by 0.001 - 5 weight section and the pan 0.05 - 5 weight section and by adding and mixing to the lactic-acid system polymer 100 weight section obtained according to ring opening polymerization or a dehydration polycondensation in at least one sort of additives chosen from an ultraviolet ray absorbent and light stabilizer. When there are few additions of an ultraviolet ray absorbent and light stabilizer, the effectiveness which controls promotion of decomposition by the weatherability, i.e., ultraviolet-rays exposure etc., at the time of using a moldings outdoors etc. will tend [fully] to spoil private seal ** and the property which a lactic-acid system polymer originally has, if many [too]. When this thing is taken into consideration, as for the addition of an ultraviolet ray absorbent and light stabilizer, it is desirable that it is the above-mentioned range.

[0025] carrying out prehension removal of the radical which the ultraviolet rays of the

range of 250–380nm wavelength with high energy with a destructive ultraviolet ray absorbent are absorbed, it changes and re-radiates on un-destroying-wavelength, and light stabilizer does not necessarily absorb ultraviolet rays, and decomposes in non-radical or generates in a photolysis the hydroperoxide which is a photodegradation initiator **** -- etc. -- it carries out and the photolysis of an ingredient is controlled by a certain device. The distinction with an ultraviolet ray absorbent and light stabilizer may not be clear.

[0026] As the ultraviolet ray absorbent used by this invention, and light stabilizer, it is salicylic acid derivatives, such as a phenyl SARISHI rate and a p-tert-buthylphenyl SARISHI rate, and [0027]. 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, 2'-dihydroxy -4, a 4'-dimethoxy benzophenone, A 2-hydroxy-4-methoxy-2'-carboxy benzophenone, 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophenone, 2, 2', 4, and 4' -- a - tetra-hydroxy benzophenone -- Benzophenones, such as a 4-DODESHIROKISHI-2-hydroxy benzophenone and bis(5-benzoyl-4-hydroxy-2-methoxyphenyl) methane, [0028] 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2' - hydroxy-3', 5'-G tert-buthylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3' -tert-butyl -5'-methylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(2' - hydroxy-3', 5'-G tert-buthylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(2'-hydroxy-5'-tert-octyl phenyl) benzotriazol, 2-(2' - hydroxy-3', 5'-G tert-amyl phenyl) benzotriazol, 2-[2'-hydroxy-3'-(3'', 4'', 5''6''-tetrahydro phthalimidomethyl)-5'-methylphenyl] benzotriazol, Benzotriazols, such as 2 and 2'-methylenebis [a 4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-6-(2H-benzotriazol-2-IRU) phenol], [0029] The oxalic acid anilide derivative known for trade names SanduvorEPU and SanduvorVSU etc., A 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyl oxalic acid screw anilide, A 2-ethoxy-2-ethyl oxalic acid screw anilide, 2, 4-G tert-buthylphenyl -3, 5-G tert-butyl-4-hydroxy benzoate, 2-ethylhexyl-2-cyano - 3 and 3-diphenyl acrylate, 1 3-screw-(4-benzoyl-3-hydroxy phenoxy)-2-propylacrylate, 1 3-screw-(4-benzoyl-3-hydroxy phenoxy)-2-propyl methacrylate, A 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid, orthochromatic-methyl o-benzoylbenzoate, Ethyl-2-cyano - 3 and 3-diphenyl acrylate, a 2-hydroxy-4-benzyloxy benzophenone, Nickel dibutyldithiocarbamate, nickel CHITOBISU phenol complex, The zinc-oxide system UV stabilizer known for nickel content organic light stabilizer, barium, sodium, organic and the inorganic complex of the Lynn content, semicarbazone system light stabilizer, a trade name Sansshade, etc., a synergistic-effect agent, [0030] Bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate,

Bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate, 1-[2-(3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy) ethyl]-4-(3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy)-2, 2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine -- 8-benzyl - 7, 7, 9, and 9-tetramethyl-3-octyl-triazaspiro [1, 2, and 3-] [4, 5] undecane -2, 4-dione, 4-benzoyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, amber acid dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object, [0031] Pori [6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) imino-1,3,5-triazine -2, 4-diyl], and [(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) imino one] hexamethylene [(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) imino]], A 2-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butyl malonic-acid screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl), TETORAKISHI (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) 1, 2, and 3, 4-butanetetracarboxylate, The condensate of 1, 2, 3, and 4-butane tetracarboxylic acid, 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-PIPERIDI Norian, and tridecyl alcohol, The condensate of 1, 2, 3, and 4-butane tetracarboxylic acid, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERIDI Norian, and tridecyl alcohol, 1, 2, 3, and 4-butane tetracarboxylic acid, 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-PIPERIDI Norian, beta, beta, beta', and beta -- ' -- a condensate with - tetramethyl-3 and 9-(2, 4, 8, 10-tetraoxaspiro [5, 5] undecane) JIETA Norian -- 1, 2, 3, and 4-butane tetracarboxylic acid, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERIDI Norian, beta, beta, beta', and beta -- ' -- a condensate with - tetramethyl-3 and 9-(2, 4, 8, 10-tetraoxaspiro [5, 5] undecane) JIETA Norian, and [0032] Hindered amine, such as 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl methacrylate, 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl methacrylate, is mentioned. [0033] In addition, 2 known as an ultraviolet ray absorbent for water paints - A hydroxy-4-methoxy-5-sulfo benzophenone TORIHIDO rate has the small effectiveness which controls promotion of the decomposition in use on the outdoors which is the purpose of this invention which cannot be predicted, and it is not suitable for this invention.

[0034] Moreover, since [2, 2'-thio screw-(4-tert-octyl FENO light)]-n butylamine nickel and [2, 2'-thio screw-(4-tert-octyl FENO light)]-2-ethylhexylamine nickel which are known as light stabilizer, such as polyethylene and polypropylene, may cause decomposition of a polylactic acid and lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer in case it mixes with a polylactic acid and lactic-acid-hydroxycarboxylic acid copolymer, they do not fit this invention.

[0035] As an approach of mixing an ultraviolet ray absorbent and/or light stabilizer to a lactic-acid system polymer, and manufacturing a lactic-acid system polymer constituent The ultraviolet ray absorbent and/or light stabilizer of the specified

quantity are added to a lactic-acid system polymer. How to mix in the temperature near the room temperature using mixers, such as a ribbon blender and a Henschel mixer, How to make carry out heating melting of the lactic-acid system polymer to 100-280 degrees C, and add and knead the ultraviolet ray absorbent and/or light stabilizer of the specified quantity, Or the approach of dissolving a lactic-acid system polymer, an ultraviolet ray absorbent, and/or light stabilizer in solvents, such as chloroform, a methylene chloride, benzene, toluene, a xylene, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and dimethyl imidazolidinone, and mixing is mentioned.

[0036] The lactic-acid system polymer constituent of this invention does not interfere, even if other additives, such as a plasticizer, an antioxidant, a thermostabilizer, lubricant, a pigment, and a coloring agent, are blended if needed besides the above-mentioned ultraviolet ray absorbent and a stabilizer.

[0037] As a plasticizer, G n-octyl phthalate, G 2-ethylhexyl phthalate, Dibenzyl phthalate, di-isodecyl phthalate, di-tridecyl phthalate, Isophthalic acid derivatives, such as phthalic-acid derivatives, such as di-undecyl phthalate, and G soak chill phthalate, Adipic-acid derivatives, such as a di-n-butyl horse mackerel peat and dioctyl adipate, Citric-acid derivatives, such as maleic-acid derivatives, such as G n-buthylmalate, and tree n-butyl SHITORETO, Oleic acid derivatives, such as itaconic-acid derivatives, such as monobutyl itaconate, and butyl olate, Polymer plasticizers, such as low molecular weight compounds, such as phosphoric ester, such as ricinoleic-acid derivatives, such as glycerol mono-triricinolate, tricresyl phosphate, and trixylenyl phosphate, a polyethylene horse mackerel peat, and polyacrylate, etc. are mentioned. As a desirable plasticizer, triacetin (triacetin), a lactic acid, a lactide, with a polymerization degree of about two to ten lactic-acid oligomer, etc. are mentioned among the above-mentioned plasticizers.

[0038] When adding a plasticizer to a lactic-acid system polymer constituent, the addition is suitably chosen according to whenever [for which a moldings is asked / flexible]. if it adds too much mostly, it carries out and is not desirable to carry out bleed out (a front face -- to come up) on the surface of mold goods etc. Therefore, to the lactic-acid system polymer 100 weight section, 1 - 50 weight section is desirable still more desirable, and the addition of a plasticizer is 5 - 20 weight section. When making a lactic-acid system polymer contain a plasticizer, it is desirable that the crystallinity of a polymer is low in respect of plasticizing efficiency, bleed out prevention, etc. Therefore, when making a lactic-acid system polymer constituent contain a plasticizer, it is desirable to use Pori (DL-lactic acid) or a lactic-acid-hydroxy-acid copolymer as a lactic-acid system polymer. Pori which has

[an L-lactic acid unit] 2-50-mol % for a 50-98-mol % and D-lactic-acid unit still more preferably (DL-lactic acid), Pori which has [D-lactic-acid unit] 2-50-mol % for a 50-98-mol % and L-lactic acid unit (DL-lactic acid), A lactic-acid-hydroxy caproic-acid copolymer with 2-90-mol % and 10-98 mol % of lactic-acid units is used in the lactic-acid-glycolic-acid copolymer which has 2-70-mol % and 30-98 mol % of lactic-acid units for a glycolic-acid unit, and a hydroxy caproic-acid unit. With a plasticizer, it is plasticized effectively and these polymers can prevent the bleed out of a plasticizer.

[0039]

[Example] Hereafter, an example is shown and this invention is explained in more detail.

Using ethyl acetate, L-lactide (henceforth L-LTD) of the example 1-9 <preparation of lactic-acid system polymer by ring opening polymerization> marketing of preparation, DL-lactide (it is called DL-LTD 50 mols of D-objects, 50 mols of L-objects, and the following), and glycolide (henceforth GLD) were recrystallized 4 times, and were refined, respectively. It distilled and refined, after drying commercial epsilon-caprolactone (henceforth CL) on calcium hydride. The first tin of an octanoic acid was prepared to the glass reaction container which carried out silanizing as above-mentioned L-LTD of the amount which shows a front face in [[Table 1 and 2]], DL-LTD, GLD and CL, and a catalyst, lauryl alcohol (examples 1 and 2 of preparation) was prepared as a molecular weight modifier, reduced pressure deaeration of the inside of this container was carried out, and it dried one whole day and night. It sealed with reduced pressure of this reaction container, and the predetermined time polymerization was heated and carried out to the temperature shown in [[Table 1 and 2]]. Reaction container contents were dissolved in the chloroform of an amount 20 times after reaction termination, and this was further supplied in the hexane of the amount of 5 times of chloroform. The polymers which precipitated were collected, it dried and the lactic-acid system polymer P-1 to P-9 was obtained. The molecular weight of the obtained lactic-acid system polymer measured chloroform using the gel-permeation-chromatography method (henceforth GPC) used for the solvent, and computed it by polystyrene conversion. The polymerization conditions and determination-of-molecular-weight result of various lactic-acid system polymers which were obtained are shown in [[Table 1 and 2]].

[0040]

[Table 1]

	調製例 1	調製例 2	調製例 3	調製例 4	調製例 5
乳酸系ポリマー	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
L-LTD (重量部)	100	100	90	--	--
DL-LTD (重量部)	--	--	10	80	40
GLD (重量部)	--	--	--	20	--
CL (重量部)	--	--	--	--	60
触媒 (重量%)	0.010	0.015	0.030	0.015	0.015
分子量調節剤(重量%)	0.15	0.30	--	--	--
重合温度 (°C)	180	180	120	120	120
重合時間 (hr)	4	4	60	60	60
分子量 (× 1000)	152	88	427	165	99

[0041]

[Table 2]

	調製例 6	調製例 7	調製例 8	調製例 9
乳酸系ポリマー	P-6	P-7	P-8	P-9
L-LTD (重量部)	100	70	75	50
DL-LTD (重量部)	--	30	20	50
GLD (重量部)	--	--	5	--
触媒 (重量%)	0.015	0.015	0.015	0.015
重合温度 (°C)	110	120	120	120
重合時間 (hr)	160	120	120	120
分子量	376	410	280	354

[0042] Examples 13 [10-] Dean of preparation <preparation of the lactic-acid system polymer by the direct dehydration polycondensation> Stark Trap To the reactor which it had 90% L-lactic acid (henceforth LA) of marketing of the amount shown in [Table 3], a 90%D-lactic acid (It is hereafter called DA), a glycolic acid (henceforth GA), and a hydroxy caproic acid After making water distill, having inserted in, respectively (it is hereafter called HCA) and agitating by 150 degrees C and 50mmHg for 3 hours, 6.2g was added in the end of tin, and by 150 degrees C and 30mmHg, it agitated for further 2 hours and oligomerized. 28.8g and diphenyl ether 21.1kg were added to this oligomer in the end of tin, the water separator separated the water and the solvent which distilled by performing azeotropy dehydration by 150 degrees C and 35mmHg, and only the solvent was returned to the reactor. After letting the organic solvent returned to a reactor pass in the column filled up with 4.6kg molecular-sieve 3A, as it returned to

the reactor 2 hours after, the reaction was performed by 150 degrees C and 35mmHg for 40 hours, and the polylactic acid solution was obtained. After adding and diluting diphenyl ether 44kg which dehydrated in this solution, it cooled to 40 degrees C, the depositing crystal was filtered, and it washed 3 times by 10kg n-hexane, and dried by 60 degrees C and 50mmHg. 0.5N-HCl 12.0kg and ethanol 12.0kg were added to this powder, after agitating at 35 degrees C for 1 hour, it filtered, and it dried by 60 degrees C and 50mmHg, and the powder P-10 to P-13 of a lactic-acid system polymer was obtained at about 85% of yield. P-10 to P-13 obtained -- chloroform -- dissolving -- GPC (gel permeation chromatography) -- the molecular weight of polystyrene conversion was measured by law. moreover -- the same -- P-10 -- an acetonitrile -- dissolving -- HLC (high performance chromatography) -- when measured by law, the content of the residual monomer in a polymer was 0.2 % of the weight. The polymerization conditions and determination-of-molecular-weight result of various lactic-acid system polymers which were obtained are shown in [Table 3].

[0043]

[Table 3]

		調製例 10	調製例 11	調製例 12	調製例 13
乳酸系ポリマー		P - 10	P - 11	P - 12	P - 13
LA	(kg)	8.5	9.0	10.0	5.0
DA	(kg)	1.5	--	--	--
GA	(kg)	--	1.0	--	--
CA	(kg)	--	--	--	5.0
オリゴマー 化反応	温度 (°C)	150	150	150	150
	圧力 (mmHg)	30	30	30	30
	時間 (hr)	2	2	2	2
ポリマー化 反応	温度 (°C)	150	150	150	150
	圧力 (mmHg)	35	35	35	35
	時間 (hr)	42	42	12	42
分子量	(× 1000)	110	110	36	70

[0044] 1.0kg (87 % of the weight of concentration) of lactic-acid water solutions was added to L-lactide 1.8kg put into the example 14 <preparation of plasticizer> reactor of preparation, and it heated in 100 degrees C for 2 hours. When it cooled, the liquid of transparence with stickiness in ordinary temperature was obtained. As a result of dissolving this oligomer in chloroform and measuring the distribution of polymerization degree by the gel-permeation-chromatography method, a lactic acid and lactic-acid

oligomer were contained. Average degree of polymerization was 2.8. Henceforth, it is called LA oligomer.

[0045] P-1 obtained in examples 1-7, the example 1 of a comparison - the example of 10 preparation, P-4, and P-5 are dissolved in chloroform, respectively (10 % of the weight of concentration). 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol of the specified quantity shown in [[[Table 4, 7, or 8]]] there It was easy to add 2(hereafter called TP)-hydroxy-4-n-octoxybenzophenone (henceforth HOB), or a 4-DODESHIROKISHI-2-hydroxy benzophenone (henceforth DHB), and mixed, and the solution of the lactic-acid system polymer constituent containing an ultraviolet ray absorbent was obtained. After carrying out the cast of this solution on the glass side and being air-dry, the solvent was completely removed in reduced pressure drying, and the transparent film with a thickness of 100 micrometers was obtained. Moreover, fusing P-2 obtained in the example of preparation, and P-3 at 220 degrees C using the Brabender PURASUTO bluff mold kneading machine [Table 5] Or bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate of the specified quantity shown in [Table 6] (It is hereafter called HAL), TP, or 2-(2'-hydroxy-3', 5'-G tert-buthylphenyl) benzotriazol (henceforth T320) was added, it mixed, and the lactic-acid system polymer constituent containing an ultraviolet ray absorbent was obtained. The heat press was carried out by the pressure of 50kg/cm² with the temperature which shows the obtained polymer constituent in [[Table 5 or 6]], and the transparent sheet with a thickness of 0.5mm was created.

[0046] In examples 1-3 and the example 1 of a comparison, it fixed to the location of an outdoor day which hits well, and the film was left (this condition is only called outdoors below). In the example 2 of a comparison, although it was similarly the outdoors, it put in into the box (it is made for rain to enter) covered so that a day might not hit (this condition is only called dark place below). Some films were taken on the 24th and the 44th, and molecular weight was measured in GPC. Compared with the object (example 1 of a comparison) left to the outdoors without adding TP, decomposition is controlled clearly and the polymer constituent (examples 1-3) which added TP showed decomposition behavior almost equivalent to decomposition (example 2 of a comparison) in a dark place in the examples 2 and 3 especially. The obtained result is shown in [Table 4].

[0047]

[Table 4]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
乳酸系ポリマー		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
紫外線吸収剤 又は光安定剤	種類	TP	TP	TP	--	--
	重量%	0.005	0.1	5.0	0	0
場所		屋外	屋外	屋外	屋外	暗所
分子量変化	0 日	152000	152000	152000	152000	152000
	27 日	109000	139000	149000	43000	133000
	197 日	36000	108000	129000	* 1	106000

注> * 1: 分解が著しくサンプル採取不可能

Like the example 1, in the example 4 of a comparison, it was left in the dark place like the example 2 of a comparison, respectively, and the test for tensile strength of the sheet after predetermined days progress was performed to the outdoors in the example 4 and the example 3 of a comparison. The obtained result is shown in [Table 5].

[0048]

[Table 5]

		実施例 4	比較例 3	比較例 4
乳酸系ポリマー		P-2	P-2	P-2
紫外線吸収剤 又は光安定剤	種類	HAL + TP	--	--
	重量%	0.5 + 0.5	0	0
プレス温度 (°C)		210	210	210
場所		屋外	屋外	暗所
引張強度 (MPa)	0 日	68	66	66
	3 カ月	65	49	63
	6 カ月	61	13	60

In the example 5 and the example 5 of a comparison, each sheet was left to the outdoors, it was left in the dark place in the example 6 of a comparison, and the test for tensile strength of the sheet after predetermined days progress was performed. The obtained result is shown in [Table 6].

[0049]

[Table 6]

		実施例 5	比較例 5	比較例 6
乳酸系ポリマー		P-3	P-3	P-3
紫外線吸収剤 又は光安定剤	種類	T320	--	--
	重量%	2.0	0	0
プレス温度 (°C)		190	190	190
場所		屋外	屋外	暗所
引張強度 (MPa)	0 日	61	63	63
	3 カ月	59	52	60
	6 カ月	53	36	55

In the example 6 and the example 7 of a comparison, the film was left to the outdoors. In the example 8 of a comparison, it was left in the dark place. Three months after, some films were taken and molecular weight was measured in GPC. The obtained result is shown in [Table 7].

[0050]

[Table 7]

		実施例 6	比較例 7	比較例 8
乳酸系ポリマー		P-4	P-4	P-4
紫外線吸収剤 又は光安定剤	種類	HOB	--	--
	重量%	1.0	0	0
場所		屋外	屋外	暗所
分子量変化	0 日	165000	165000	165000
	3 カ月	38000	8500	39000

In the example 7 and the example 9 of a comparison, the film was left to the outdoors. In the example 10 of a comparison, it was left in the dark place. Two months after, some films were taken and molecular weight was measured in GPC. The obtained result is shown in [Table 8].

[0051]

[Table 8]

		実施例 7	比較例 9	比較例 10
乳酸系ポリマー		P-5	P-5	P-5
紫外線吸収剤 又は光安定剤	種類	DHB	--	--
	重量%	1.0	0	0
場所		屋外	屋外	暗所
分子量変化	0日	99000	99000	99000
	2カ月	96000	39000	95000

[0052] The ultraviolet ray absorbent shown in [Table 9] P-10 to P-13 obtained in the example 8 - the example of 11 preparation was added, it mixed in the room temperature using the Henschel mixer, and the lactic-acid system resin constituent containing an ultraviolet ray absorbent was obtained. Subsequently, the lactic-acid system resin constituent which shows a triacetin as a plasticizer to the lactic-acid system resin constituent obtained from P-10 and P-11 in [Table 9] and which carries out amount addition, is mixed in 180 degrees C using a Henschel mixer, and contains an ultraviolet ray absorbent and a plasticizer was obtained. After pelletizing the obtained lactic-acid system resin constituent using a twin screw extruder, melting extrusion and a film with a thickness of 150 micrometers were obtained using the 1 shaft extruder. The resolvability of the obtained film was evaluated like the example 7. However, the neglect period in examples 10-11 was made into one month. A combination formula, extrusion temperature, and molecular weight change are shown in [Table 9].

[0053]

[Table 9]

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
乳酸系ポリマー		P-10	P-11	P-12	P-13
紫外線 吸収剤	種類	TP	HAL+TP	TP	TP
	重量%	0.1	0.5 + 0.5	1.0	1.0
トリアセ チン	重量部	5	5	0	0
押出温度 (°C)		180	180	180	160
場所		屋外	屋外	屋外	屋外
分子量 変化	0日	110000	100000	36000	70000
	1カ月	--	--	33000	67000
	2カ月	101000	88000	--	--

[0054] The ultraviolet ray absorbent shown in [Table 10] was added to the lactic-acid

system polymer P-5 to P-9 obtained in the example 12 – the example of 16 preparation, it mixed at the room temperature using the Henschel mixer, and the lactic-acid system polymer constituent containing an ultraviolet ray absorbent was obtained. Subsequently, after adding at a rate shown in [Table 10] by using as a plasticizer LA oligomer obtained in the example 6 of preparation by the constituent which was able to obtain the triacetin from P-9 again to the constituent obtained from P-7 and P-8, respectively, P-7 and P-8 used 150 degrees C at 130 degrees C, P-9 used the PURASUTO mill, and it mixed. Furthermore, 150 degrees C and P-9 were set at 130 degrees C, P-5 set 210 degrees C, P-7, and P-8 at 100 degrees C, and P-6 pressed them by the pressure of 50kg/cm², and processed these with a thickness of 1mm in the shape of a sheet. Subsequently, it cooled using liquid nitrogen, these sheet-like objects were ground using the hammer mill grinder, and the lactic-acid system polymer constituent was obtained. Subsequently, it extruded from the T die at the temperature shown in [Table 10] with a 1 shaft screw extruder, and lactic-acid system polymer film F-1-F-5 whose thickness is 110–120 micrometers were obtained. A combination formula, extrusion temperature, and film thickness are shown in [Table 10]. Lactic-acid system polymer film F-1-F-5 obtained were buried in depth of 20cm among soil, it took out 12 months after, and the following approach estimated molecular weight retention. The obtained result is shown in [Table 10].

[0055] The lactic-acid system polymer film left in <molecular weight retention> 12-month soil insulation is dissolved in chloroform, the molecular weight of polystyrene conversion is measured by the GPC method, a difference with the molecular weight in front of manufacture is computed, and it asks by the following formula.

It sets at a $DW=100W1/W0$ above-mentioned ceremony, and is DW :molecular weight retention $W0$. : Molecular weight $W1$ in front of manufacture : The **** breaking strength of the lactic-acid system polymer film F-2 obtained in the example 13 was measured in speed-of-testing 50 cm/min using the tension tester to the molecular weight pan after leaving it after use and in 12-month soil insulation. Consequently, **** breaking strength was 2 4.6 kgf(s)/mm. Moreover, the **** breaking strength after leaving F-2 for 21 days in 23 degrees C was 2 2.4 kgf(s)/mm.

[0056] As the example of comparison 11 polyvinyl-chloride (average degree of polymerization 1100) 100 weight section, the dioctyl phthalate 35 weight section, the compound stabilizer 2 weight section, and an ultraviolet ray absorbent, the resin constituent which contains the 1.0 weight section and the compound fatty-acid AMAIDO (stearin acid: palmitic-acid AMAIDO, 7:3-fold quantitative ratio) 1 weight

section for TP was kneaded and rolled out by the calender method, and the elasticity vinyl chloride film with a thickness of 100 micrometers was obtained. After burying the obtained elasticity vinyl chloride film in 12-month soil insulation like an example 12, it dissolves in a tetrahydro furan, and GPC estimates molecular weight retention like an example 12, and the obtained result is shown in [Table 10].

[0057]

[Table 10]

		実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 11
乳酸系ポリマーフィルム		F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	軟質塩化ビニルフィルム
ポリマー	種類	P-6	P-7	P-8	P-9	P-5	
	(重量部)	100	90	90	90	100	
トリアセチン(重量部)		--	10	10	--	--	
LAオリゴマー(重量部)		--	--	--	10	--	
紫外線吸収剤	種類	TP	TP	TP	TP	DHB	TP
	(重量%)	0.5	0.1	1.0	0.05	1.0	1.0
押出温度 (°C)		230	150	150	130	130	--
フィルム厚さ (μm)		110	100	120	100	100	100
分子量保持率 (%)		16	11	10	*	*	98

注> * : 分解が進み、土中よりサンプル採取不可。

[0058]

[Effect of the Invention] The lactic-acid system polymer constituent of this invention gives the moldings excellent in weatherability. Moreover, since the lactic-acid system polymer constituent of this invention is maintaining the original hydrolysis nature which a lactic-acid system polymer has, when discarded after use, it decomposes under natural environment, and the moldings obtained from this constituent is not accumulated as trash.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184417

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 L 67/04

C 0 8 K 5/00

識別記号

K J T

庁内整理番号

8933-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7(全10頁)

(21)出願番号 特願平5-218259

(22)出願日 平成5年(1993)9月2日

(31)優先権主張番号 特願平4-237288

(32)優先日 平4(1992)9月4日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 篠田 法正

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 太田黒 政三

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 飯室 茂

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 乳酸系ポリマー組成物

(57)【要約】

【構成】 本発明により、乳酸系ポリマー100重量部に対し、紫外線吸収剤および光安定剤から選ばれた少なくとも1種の添加剤0.001~5重量部を含む乳酸系ポリマー組成物が提供される。

【効果】 本発明の乳酸系ポリマー組成物は、耐候性に優れた成形物を与える。また、本発明の乳酸系ポリマー組成物は、乳酸系ポリマーが有する本来の加水分解性を維持しているので、該組成物から得られた成形物は、使用後廃棄されたとき自然環境下で分解し、廃棄物として蓄積することがない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸系ポリマー100重量部に対し、紫外線吸収剤および光安定剤から選ばれた少なくとも一種の添加剤0.001～5重量部を含むことを特徴とする乳酸系ポリマー組成物。

【請求項2】 添加剤が、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンおよび4-ドデシロキシン-2-ヒドロキシベンゾフェノンを含むベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールおよび2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールを含むベンゾトリアゾール類、および、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートを含むセバケート類から選ばれた少なくとも一種の添加剤であることを特徴とする請求項1記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項3】 乳酸系ポリマーが、ポリ乳酸および乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマーから選ばれた少なくとも一種のポリマーであることを特徴とする請求項1記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項4】 乳酸系ポリマーの分子量が30,000～500,000であることを特徴とする請求項1または3記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項5】 ポリ乳酸が、L-乳酸単位50～100モル%をもつポリ(L-乳酸)、ポリ(DL-乳酸)、および、D-乳酸単位50～100モル%をもつポリ(D-乳酸)、ポリ(DL-乳酸)から選ばれた少なくとも一種のポリマーであることを特徴とする請求項4記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項6】 乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマーが、乳酸単位30～98モル%とグリコール酸単位2～70モル%とをもつ乳酸-グリコール酸コポリマー、および、乳酸単位10～98モル%とヒドロキシカプロン酸単位2～90モル%とをもつ乳酸-ヒドロキシカプロン酸コポリマーから選ばれた少なくとも一種のポリマーであることを特徴とする請求項4記載の乳酸系ポリマー組成物。

【請求項7】 乳酸系ポリマー組成物が、乳酸系ポリマー100重量部に対し、グリセリントリアセート、乳酸、重合度2～10である乳酸オリゴマーおよびラクチドから選ばれた少なくとも一種の可塑剤を1～50重量部を含むことを特徴とする請求項1記載の乳酸系ポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐候性の改良された乳酸系ポリマー組成物に関する。詳しくは、紫外線吸収剤、光安定剤等を含む耐候性の改良されたポリ乳酸、乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマー等の乳酸系ポリマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリ乳酸は加水分解性ポリマーとして広く知られており、特に体内にこれを適用した場合、加水分解によって生成する乳酸が無毒であり、かつ、代謝によって炭酸ガスと水とに変換され、体外へ安全に排出されるため、医療用途として種々の応用が期待されている。例えば、特公昭41-2734号公報には、ポリ乳酸のフィラメントからなる生体吸収性の手術用縫合糸が開示されており、また、特開昭63-68155号公報には、ポリ乳酸を成形してなる骨接合用ピンが開示されている。

【0003】 ポリ乳酸の加水分解速度はその結晶化度や分子量によって左右される。また、乳酸にはL-乳酸とD-乳酸が存在し、構成単位がL-体のみまたはD-体のみからなるポリ(L-乳酸)やポリ(D-乳酸)は結晶性のポリマーであり、加水分解速度が小さいのに比べ、L-体とD-体の構成単位が混在するポリ(DL-乳酸)は加水分解速度が大きい。

【0004】 ポリ乳酸の加水分解性および力学的性質を改良するために、乳酸と、グリコール酸や、ヒドロキシカプロン酸等の種々のヒドロキシカルボン酸との共重合体(コポリマー)が開示されている。例えば、特公昭49-36597号公報には、乳酸単位65～85重量%とグリコール酸単位35～15重量%とから構成される乳酸-グリコール酸共重合体からなる外科手術用補助具が開示されており、また、特表昭62-501611号公報には、カプロラクトンとラクチド(乳酸の環状二量体)との共重合体からなる医科用移植物が開示されている。

【0005】 ポリ乳酸あるいは乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマーは、空気中の水分によってさえ効果的に加水分解されるため、近年上記のような医療用途以外の使い捨て用途の分解性汎用材料の基本原料として応用が考えられている。

【0006】 ポリ乳酸や乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマーの加水分解速度に関しては種々の知見があり、したがってこれらの樹脂を用いて使い捨て用途の分解性材料をつくる際、その用途に要求される分解時間にあわせて材料を設計することは比較的容易である。例えば、使用期間が半年程度のものならば、高分子量のポリ(L-乳酸)を用いるのがよく、また、使用期間が数日程度であり、使用後はできるだけ速やかに分解されるのが好ましい用途には、乳酸-グリコール酸コポリマーを用いるのが好ましい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、発明者らの知見によれば、ポリ乳酸または乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマー等の乳酸系ポリマーからつくられた樹脂成形物を屋外で使用した場合、屋内や暗所、あるいは生体内で使用した場合に比べて明らかに早く強度低下

をきたし、脆化、破壊、消滅などの現象が、期待したよりも早い時期に起こってしまうことがわかった。

【0008】例えば、加水分解速度の知見により、通常の気温の場合少なくとも半年はその強度を保つことを期待してつくられたフィルムを屋外で使用していたところ早い場合には約1ヶ月で脆くなってしまい、もはやその機能を果たさなくなってしまう。さらに悪いことには、この分解速度の促進される程度は、まったく予想できず、その分解期間はまちまちであった。

【0009】このように、屋外で使用情况の場合に、期待した分解時間より早く分解することは、これらポリ乳酸や乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマー等の乳酸系ポリマーを分解性樹脂成形物材料として利用しようとするとき、時には重大な事態をもたらすこととなり、決して見逃せない大きな欠点となる。

【0010】本発明は、上記問題を解決し、屋外における早過ぎる分解が抑制された耐候性に優れた乳酸系ポリマー組成物を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、乳酸系ポリマーに特定量の紫外線吸収剤または光安定剤を加えることにより、屋外における早過ぎる分解を効果的に抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は、乳酸系ポリマー100重量部に対し、紫外線吸収剤および光安定剤から選ばれた少なくとも一種の添加剤0.001~5重量部を含むことを特徴とする乳酸系ポリマー組成物である。

【0013】本発明の乳酸系ポリマー組成物は、ポリ乳酸、乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマー等の乳酸系ポリマーに紫外線吸収剤または光安定剤を添加、混合することにより得られる。本発明の乳酸系ポリマー組成物は、耐候性に優れ、その上、乳酸系ポリマーが本来有する加水分解性を維持しているため、これから得られた成形物は屋外で使用しても屋内または暗所で使用した場合と同様の分解挙動を示す。そのため、主として屋外で使用する成形物の資材として有用である。

【0014】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、乳酸系ポリマーとはポリ乳酸および乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマーのことを指す。乳酸にはL-体とD-体とが存在するが、本発明において単に乳酸という場合は、特にことわりがない場合は、L-体とD-体との両者を指すこととする。また、ポリマーの分子量は特にことわりがない場合は重量平均分子量のことを指すものとする。

【0015】本発明に用いる乳酸系ポリマーは、ポリ乳酸、および、乳酸と共重合し得る他のヒドロキシカルボン酸とのコポリマーであり、好ましく用いられるコポリマーは、乳酸またはラクチドとヒドロキシカルボン酸とのコポリマーである。

【0016】本発明に用いるポリ乳酸としては、構成単位がL-乳酸のみからなるポリ(L-乳酸)、D-乳酸のみからなるポリ(D-乳酸)、および、L-乳酸単位とD-乳酸単位とが種々の割合で存在するポリ(D-L-乳酸)のいずれもが使用できる。また、本発明に用いる乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマーのコモノマーであるヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシペンタン酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシヘプタン酸等が例示される。

【0017】本発明に用いられるポリ乳酸、乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマー等の乳酸系ポリマーは、L-乳酸、D-乳酸およびヒドロキシカルボン酸の中から必要とするものを選んで原料モノマーとし、脱水重縮合することにより得ることができる。脱水重縮合する方法として、乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸類の加熱脱水縮合反応、好ましくは有機溶媒中で行い、生成した水を反応系外に除去しながら行う方法が挙げられる。また、乳酸の環状二量体であるラクチド、およびグリコール酸の環状二量体であるグリコリド、カプロラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等の環状エステル類を開環重合することにより得ることもできる。

【0018】乳酸系ポリマーから得られる成形物は、廃棄後に水中や土中のみならず、使用されている期間においても空気中の水分や雨水等により加水分解される。従って、乳酸系ポリマーの分子量は、フィルム、シート等の成形物引張強度等の特性に関係し、分子量が低いと引張強度が低下し、高いと引張強度が向上する。しかし、高すぎると成形加工性が低下し、成形が困難となる傾向を示す。かかる観点から、本発明に使用する乳酸系ポリマーの分子量は、10,000~1,000,000の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは30,000~500,000である。

【0019】乳酸系ポリマーがポリ乳酸である場合、溶融押出成形、カレンダー成形、射出成形等によりシート、フィルムまたはその他の成形物を成形し、それを加熱下で真空成形、圧空成形または真空圧空成形、または熱固定等の熱処理等を行うと、場合により、結晶化が進み成形物の透明性が失われることがある。具体的には、L-乳酸単位を100モル%ポリ(L-乳酸)およびD-乳酸単位を100モル%もつポリ(D-乳酸)の場合は、透明な成形物を得るためには上記の真空成形、圧空成形または真空圧空成形、または熱固定等の熱処理等を行うときの温度を約60~90℃程度の低温で行う必要があり、形成加工の温度範囲が狭い欠点がある。

【0020】かかる点を考慮すると、透明な成形物を得るためにはL-乳酸単位のみからなるポリ(L-乳酸)、またはD-乳酸単位のみからなるポリ(D-乳酸)よりも、L-乳酸単位およびD-乳酸単位からなる

ポリ(DL-乳酸)が好ましい。具体的には、好ましく用いられるポリ乳酸は、重量平均分子量が30,000~500,000であり、かつ、L-乳酸単位を50~100モル% (さらに好ましくは70~100モル%) もつポリ(L-乳酸)およびポリ(DL-乳酸)であり、D-乳酸単位を50~100モル% (さらに好ましくは70~100モル%) もつポリ(D-乳酸)およびポリ(DL-乳酸)である。

【0021】乳酸系ポリマーが、乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマーである場合、分解性は乳酸単位の含有量により影響される。乳酸単位の含有量が少ないと使用後廃棄された際、分解が非常に遅かったり、分解が不十分であることがある。かかる観点から、コポリマー中の乳酸単位の含有量は、10モル%以上であることが好ましい。

【0022】具体的には、好ましい乳酸-グリコール酸コポリマーは、重量平均分子量が30,000~500,000であり、乳酸単位30~98モル%およびグリコール酸単位2~70モル%をもつコポリマーである。さらに好ましい組成は、乳酸単位70~98モル%およびグリコール酸単位2~30モル%をもつコポリマーである。また、好ましい乳酸-ヒドロキシカプロン酸コポリマーは、重量平均分子量が30,000~500,000であり、乳酸単位10~98モル%およびヒドロキシカプロン酸単位2~90モル%をもつコポリマーである。さらに好ましい組成は、乳酸単位20~98モル%およびヒドロキシカプロン酸単位2~80モル%をもつコポリマーである。

【0023】本発明に用いる乳酸系ポリマーの最適な分子量や共重合体組成は、その使用用途における最長の貼付期間に合わせて、上記範囲から適宜選択される。本発明者らの知見に基づいて例示するならば、使用期間が半年以上である場合は、分子量が150,000以上であるポリ(L-乳酸)を用いるのがよい。例えば、使用期間が1カ月程度の場合は、分子量が50,000以上のポリ(L-乳酸)または分子量が100,000以上でD-乳酸単位を5モル%未満含むポリ(DL-乳酸)が好ましく用いられる。使用期間がわずか数日間ないし数週間である場合は、上記ポリマーの他に、D-乳酸単位を25モル%未満含むポリ(DL-乳酸)やグリコール酸単位を15モル%未満含む乳酸-グリコール酸共重合体が好ましく用いられる。また、柔軟性の高い成形物が必要な場合は、例えば、ヒドロキシカプロン酸単位を約60モル%程度含む乳酸-ヒドロキシカプロン酸共重合体を用いれば約3ヶ月程度の使用に適する成形物が得られる。

【0024】本発明の乳酸系ポリマー組成物は、開環重合または脱水重合により得られた乳酸系ポリマー100重量部に対し、紫外線吸収剤および光安定剤から選ばれた少なくとも1種の添加剤を0.001~5重量部、

さらに好ましくは0.05~5重量部、添加、混合することにより得られる。紫外線吸収剤および光安定剤の添加量が少ないと、成形物を屋外で使用した場合の耐候性、すなわち、紫外線暴露等による分解の促進を抑制する効果が十分に認められず、また、多過ぎると乳酸系ポリマーが本来有する特性を損なうことになり易い。かかることを考慮すると紫外線吸収剤および光安定剤の添加量は上記範囲であることが好ましい。

【0025】紫外線吸収剤とは、破壊的な高エネルギーをもつ波長250~380nmの範囲の紫外線を吸収し、非破壊的な波長に変えて再放射するものであり、光安定剤とは、必ずしも紫外線を吸収するわけではなく、光劣化開始剤であるヒドロペルオキシドを非ラジカル的に分解したり、光分解で発生するラジカルを捕捉除去したり等して何らかの機構で材料の光分解を抑制するものである。紫外線吸収剤と光安定剤との区別は明確でない場合もある。

【0026】本発明で使用する紫外線吸収剤および光安定剤としては、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート等のサリチル酸誘導体、

【0027】2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン等のベンゾフェノン類、

【0028】2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等のベンゾトリアゾール類、

【0029】商品名SanduvorEPUやSanduvorVSU等で知られる蔞酸アニリド誘導体、2-

エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチル蔞酸ビスアニリド、2-エトキシ-2-エチル蔞酸ビスアニリド、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、1, 3-ビス-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)-2-プロピルアクリレート、1, 3-ビス-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)-2-プロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、オルソベンゾイル安息香酸メチル、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル、ニッケル・チトビスフェノール複合体、ニッケル含有有機光安定剤、バリウム、ナトリウム、リン含有の有機・無機複合体、セミカルバゾン系光安定剤、商品名 Sanshade 等で知られる酸化亜鉛系紫外線安定剤や相乗効果剤、

【0030】ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-{3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 2, 3-トリアザスピロ[4, 5]ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、こはく酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、

【0031】ポリ[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、テトラキシ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 1

0-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、

【0032】1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート等のヒンダードアミン類が挙げられる。

【0033】なお、水性塗料用の紫外線吸収剤として知られている2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレートは、本発明の目的である屋外での使用における予測できない分解の促進を抑制する効果が小さく、本発明には適さない。

【0034】また、ポリエチレンやポリプロピレン等の光安定剤として知られている[2, 2'-チオビス-(4-tert-オクチルフェノライト)]-n-ブチルアミンニッケルや[2, 2'-チオビス-(4-tert-オクチルフェノライト)]-2-エチルヘキシルアミンニッケルは、ポリ乳酸および乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマーと混合する際、ポリ乳酸および乳酸-ヒドロキシカルボン酸コポリマーの分解を引き起こすことがあるため、本発明には適さない。

【0035】乳酸系ポリマーに紫外線吸収剤および/または光安定剤を混合して乳酸系ポリマー組成物を製造する方法としては、乳酸系ポリマーに所定量の紫外線吸収剤および/または光安定剤を添加し、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いて室温近傍の温度において混合する方法、乳酸系ポリマーを100~280℃に加熱溶解させ、所定量の紫外線吸収剤および/または光安定剤を添加、混練する方法、または、乳酸系ポリマーと紫外線吸収剤および/または光安定剤をクロロホルム、塩化メチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルイミダゾリジノン等の溶媒に溶解、混合する方法が挙げられる。

【0036】本発明の乳酸系ポリマー組成物は、上記紫外線吸収剤および安定剤の他、必要に応じて可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、顔料、着色剤等の添加剤が配合されても差支えない。

【0037】可塑剤として、ジ-n-オクチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジウンデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジイソオクチルフタレート等のイソフタル酸誘導体、ジ-n-ブチルアジペート、ジオクチルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジ-n-ブチルマレート等のマレイン酸誘導体、トリ-n-ブチルシトレート等のクエン酸誘導体、モノブチルイタコネート等のイタコン酸誘導体、

ブチルオレート等のオレイン酸誘導体、グリセリンモノリシノレート等のリシノール酸誘導体、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート等のリン酸エステルなどの低分子化合物、ポリエチレンアジペート、ポリアクリレートなどの高分子可塑剤等が挙げられる。上記可塑剤の内、好ましい可塑剤としては、グリセリントリアセテート（トリアセチン）、乳酸、ラクチド、重合度2～10程度の乳酸オリゴマー等が挙げられる。

【0038】乳酸系ポリマー組成物に可塑剤を添加する場合、その添加量は成形物に求められる柔軟度に応じて適宜選択される。多く添加し過ぎると成形品の表面にブリードアウト（表面への浮き出し）する等して好ましくない。従って、可塑剤の添加量は乳酸系ポリマー100重量部に対して1～50重量部が好ましく、さらに好ましくは5～20重量部である。乳酸系ポリマーに可塑剤を含有させる場合、可塑化効率、ブリードアウト防止等の点でポリマーの結晶性が低いことが好ましい。そのため、乳酸系ポリマー組成物に可塑剤を含有させる場合、乳酸系ポリマーとしてはポリ（DL-乳酸）または乳酸-ヒドロキシ酸コポリマーを用いることが好ましい。さらに好ましくは、L-乳酸単位を50～98モル%とD-乳酸単位を2～50モル%とをもつポリ（DL-乳酸）、D-乳酸単位を50～98モル%とL-乳酸単位を2～50モル%とをもつポリ（DL-乳酸）、グリコール酸単位を2～70モル%と乳酸単位30～98モル%とをもつ乳酸-グリコール酸コポリマー、ヒドロキシカプロン酸単位を2～90モル%と乳酸単位10～98モル%とをもつ乳酸-ヒドロキシカプロン酸コポリマーが用いられる。これらのポリマーは可塑剤によって効果的に可塑化され、可塑剤のブリードアウトを防止するこ

とができる。

【0039】

【実施例】以下、実施例を示して本発明をさらに詳しく説明する。

調製例1～9

＜開環重合による乳酸系ポリマーの調製＞市販のL-ラクチド（以下、L-LTDという）、DL-ラクチド（D-体50モル/L-体50モル、以下、DL-LTDという）、およびグリコリド（以下、GLDという）をそれぞれ酢酸エチルを用いて4回再結晶して精製した。市販のε-カプロラクトン（以下、CLという）を水素化カルシウム上で乾燥した後、蒸留して精製した。表面をシラン処理したガラス製反応容器に、〔表1〕および〔表2〕に示す量の上記L-LTD、DL-LTD、GLD、CL、および、触媒としてオクタン酸第一スズ、分子量調節剤としてラウリルアルコール（調製例1および2）を仕込み、該容器内を減圧脱気して一昼夜乾燥した。該反応容器を減圧のまま密封し、〔表1〕および〔表2〕に示す温度まで加熱して所定時間重合した。反応終了後、反応容器内容物を20倍量のクロロホルムに溶解し、さらにクロロホルムの5倍量のヘキサン中にこれを投入した。沈澱したポリマーを回収し乾燥し、乳酸系ポリマーP-1～P-9を得た。得られた乳酸系ポリマーの分子量は、クロロホルムを溶媒に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（以下、GPCという）を用いて測定し、ポリスチレン換算にて算出した。得られた各種乳酸系ポリマーの重合条件および分子量測定結果を〔表1〕および〔表2〕に示す。

【0040】

【表1】

	調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5
乳酸系ポリマー	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
L-LTD (重量部)	100	100	90	--	--
DL-LTD (重量部)	--	--	10	80	40
GLD (重量部)	--	--	--	20	--
CL (重量部)	--	--	--	--	60
触媒 (重量%)	0.010	0.015	0.030	0.015	0.015
分子量調節剤(重量%)	0.15	0.30	--	--	--
重合温度 (°C)	180	180	120	120	120
重合時間 (hr)	4	4	60	60	60
分子量 (×1000)	152	88	427	165	99

【0041】

【表2】

	調製例6	調製例7	調製例8	調製例9
乳酸系ポリマー	P-6	P-7	P-8	P-9
L-LTD (重量部)	100	70	75	50
DL-LTD (重量部)	--	30	20	50
GLD (重量部)	--	--	5	--
触媒 (重量%)	0.015	0.015	0.015	0.015
重合温度 (°C)	110	120	120	120
重合時間 (hr)	160	120	120	120
分子量	376	410	280	354

【0042】調製例10～13

＜直接脱水重合による乳酸系ポリマーの調製＞Dean Stark Trap を備えた反応器に、〔表3〕に示す量の市販の90% L-乳酸（以下、LAという）、90% D-乳酸（以下、DAという）、グリコール酸（以下、GAという）およびヒドロキシカプロン酸（以下、HCAという）をそれぞれ装入し、150℃、50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃、30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃、35mmHgで共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻した。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を、4.6kgのモレキュラーシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応器に戻るようにして、150℃、35mmHgで40時間反応を行いポリ乳酸溶液を得た。この溶液に

脱水したジフェニルエーテル44kgを加え希釈した後、40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃、50mmHgで乾燥した。この粉末に0.5N-HCl 12.0kgとエタノール12.0kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃、50mmHgで乾燥して、収率約85%で乳酸系ポリマーの粉末P-10～P-13を得た。得られたP-10～P-13をクロロホルムに溶解し、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法によりポリスチレン換算の分子量を測定した。また、同様にP-10をアセトニトリルに溶解し、HLC（高速液体クロマトグラフィー）法で測定したところ、ポリマー中の残存モノマーの含有量は0.2重量%であった。得られた各種乳酸系ポリマーの重合条件および分子量測定結果を〔表3〕に示す。

【0043】

【表3】

		調製例10	調製例11	調製例12	調製例13
乳酸系ポリマー		P-10	P-11	P-12	P-13
LA	(kg)	8.5	9.0	10.0	5.0
DA	(kg)	1.5	--	--	--
GA	(kg)	--	1.0	--	--
CA	(kg)	--	--	--	5.0
オリゴマー化反応	温度 (°C)	150	150	150	150
	圧力 (mmHg)	30	30	30	30
	時間 (hr)	2	2	2	2
ポリマー化反応	温度 (°C)	150	150	150	150
	圧力 (mmHg)	35	35	35	35
	時間 (hr)	42	42	12	42
分子量	(×1000)	110	110	36	70

【0044】調製例14

＜可塑剤の調製＞反応器に入れたL-ラクチド1.8kgに乳酸水溶液（濃度87重量%）1.0kgを加え、100℃において、2時間加熱した。冷却したところ常温で粘りのある透明の液体が得られた。該オリゴマーをクロロホルムに溶解し、ゲルパーミエーションクロマト

グラフィー法にて重合度分布を測定した結果、乳酸および乳酸オリゴマーが含まれていた。平均重合度は2.8であった。以後、LAオリゴマーという。

【0045】実施例1～7、比較例1～10

調製例で得られたP-1、P-4およびP-5をそれぞれクロロホルムに溶解し（濃度10重量%）、そこへ

〔表4〕、〔表7〕または〔表8〕に示す所定量の2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(以下、TPという)、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン(以下、HOBという)または4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン(以下、DHBという)を加えよく混合し、紫外線吸収剤を含む乳酸系ポリマー組成物の溶液を得た。この溶液をガラス面上にキャストして風乾した後、減圧乾燥にて溶媒を完全に除去し、厚さ100 μ mの透明なフィルムを得た。また、調製例で得られたP-2およびP-3をブラベンダープラストブラフ型混練機を用いて220℃にて熔融しながら、〔表5〕または〔表6〕に示す所定量のビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(以下、HALという)、TPまたは2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(以下、T320という)を添加、混合し、紫外線吸収剤を含む乳酸系ポリマー組成物を得た。得られたポリマー組成物を

〔表5〕または〔表6〕に示す温度で50kg/cm²の圧力で熱プレスして厚み0.5mmの透明なシートを作成した。

【0046】実施例1～3および比較例1ではフィルムを屋外の日のよくあたる場所に固定して放置した(以下この条件を単に屋外という)。比較例2では同じく屋外ではあるが日が当たらないようにおった箱の中(雨は入るようにしてある)に入れておいた(以下この条件を単に暗所という)。24日目および44日目にフィルムの一部をとりGPCにて分子量を測定した。TPを添加しないで屋外に放置した物(比較例1)に比べ、TPを添加したポリマー組成物(実施例1～3)は明らかに分解が抑制されており、特に、実施例2および3では暗所での分解(比較例2)とほぼ同等の分解挙動を示した。得られた結果を〔表4〕に示す。

【0047】

〔表4〕

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
乳酸系ポリマー		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
紫外線吸収剤 又は光安定剤	種類	TP	TP	TP	--	--
	重量%	0.005	0.1	5.0	0	0
場所		屋外	屋外	屋外	屋外	暗所
分子量変化	0日	152000	152000	152000	152000	152000
	27日	109000	139000	149000	43000	133000
	197日	36000	108000	129000	*1	106000

注> *1: 分解が著しくサンプル採取不可能

実施例4および比較例3では実施例1と同様に屋外に、比較例4では比較例2と同様に暗所にそれぞれ放置して所定日数経過後のシートの引張強度試験を行った。得られた結果を〔表5〕に示す。

【0048】

〔表5〕

		実施例4	比較例3	比較例4
乳酸系ポリマー		P-2	P-2	P-2
紫外線吸収剤 又は光安定剤	種類	HAL+TP	--	--
	重量%	0.5+0.5	0	0
プレス温度 (°C)		210	210	210
場所		屋外	屋外	暗所
引張強度 (MPa)	0日	68	66	66
	3カ月	65	49	63
	6カ月	61	13	60

実施例5および比較例5では各シートを屋外に、比較例6では暗所に放置して所定日数経過後のシートの引張強度試験を行った。得られた結果を〔表6〕に示す。

【0049】

〔表6〕

		実施例5	比較例5	比較例6
乳酸系ポリマー		P-3	P-3	P-3
紫外線吸収剤 又は光安定剤	種類	T320	--	--
	重量%	2.0	0	0
プレス温度 (°C)		190	190	190
場所		屋外	屋外	暗所
引張強度 (MPa)	0日	61	63	63
	3カ月	59	52	60
	6カ月	53	36	55

実施例6および比較例7ではフィルムを屋外に放置した。比較例8では暗所に放置した。3ヶ月後にフィルムの一部をとりGPCにて分子量を測定した。得られた結果を〔表7〕に示す。

【0050】

〔表7〕

		実施例6	比較例7	比較例8
乳酸系ポリマー		P-4	P-4	P-4
紫外線吸収剤 又は光安定剤	種類	HOB	--	--
	重量%	1.0	0	0
場所		屋外	屋外	暗所
分子量変化	0日	165000	165000	165000
	3カ月	38000	8500	39000

実施例7および比較例9ではフィルムを屋外に放置した。比較例10では暗所に放置した。2ヶ月後にフィルムの一部をとりGPCにて分子量を測定した。得られた結果を〔表8〕に示す。

【0051】

【表8】

		実施例7	比較例9	比較例10
乳酸系ポリマー		P-5	P-5	P-5
紫外線吸収剤 又は光安定剤	種類	DHB	--	--
	重量%	1.0	0	0
場所		屋外	屋外	暗所
分子量変化	0日	99000	99000	99000
	2カ月	96000	39000	95000

【0052】実施例8～11

調製例で得られたP-10～P-13に〔表9〕に示す紫外線吸収剤を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて室温において混合し、紫外線吸収剤を含む乳酸系樹脂組成物を得た。次いで、P-10およびP-11から得られた乳酸系樹脂組成物に可塑剤としてトリアセチンを〔表9〕に示す量添加し、ヘンシェルミキサーを用いて180℃において混合し、紫外線吸収剤および可塑剤を含む乳酸系樹脂組成物を得た。得られた乳酸系樹脂組成物を二軸スクリー押出機を用いてペレット化した後、一軸押出機を用いて熔融押し出し、厚さ150μmのフィルムを得た。得られたフィルムの分解性を実施例7と同様にして評価した。但し、実施例10～11における放置期間は1ヶ月間とした。配合処方、押出温度および分子量変化を〔表9〕に示す。

【0053】

【表9】

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
乳酸系ポリマー		P-10	P-11	P-12	P-13
紫外線吸収剤	種類	TP	BAL+TP	TP	TP
	重量%	0.1	0.5+0.5	1.0	1.0
トリアセチン	重量部	5	5	0	0
押出温度 (°C)		180	180	180	160
場所		屋外	屋外	屋外	屋外
分子量変化	0日	110000	100000	36000	70000
	1カ月	--	--	33000	67000
	2カ月	101000	88000	--	--

【0054】実施例12～16

調製例で得られた乳酸系ポリマーP-5～P-9に〔表10〕に示す紫外線吸収剤を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて室温で混合し、紫外線吸収剤を含む乳酸系ポリマー組成物を得た。次いで、P-7およびP-8から得られた組成物にトリアセチンを、また、P-9から得られた組成物に調製例6で得られたLAオリゴマーをそれぞれ可塑剤として〔表10〕に示す割合で添加した後、P-7およびP-8は150℃、P-9は130℃でプラストミルを用いて混合した。さらに、これらをP-6は210℃、P-7およびP-8は150℃、P-9は130℃、P-5は100℃において圧力50kg/cm²でプレスして厚さ1mmのシート状に加工した。次いで、これらのシート状物を液体窒素を用いて冷却し、ハンマーミル粉砕機を用いて粉砕し、乳酸系ポリマー組成物を得た。次いで、一軸スクリー押出機にて〔表10〕に示す温度でTダイより押し出し、厚みが110～120μmの乳酸系ポリマーフィルムF-1～F-5を得た。配合処方、押出温度およびフィルム厚さを〔表10〕に示す。得られた乳酸系ポリマーフィルムF-1～F-5を土中20cmの深さに埋め12ヶ月後に取り出し、下記方法により分子量保持率を評価した。得られた結果を〔表10〕に示す。

【0055】＜分子量保持率＞12ヶ月間土中に放置した乳酸系ポリマーフィルムをクロロホルムに溶解し、GPC法によりポリスチレン換算の分子量を測定し、製造直前の分子量との差異を算出し下記式により求める。

$$DW = 100 W_1 / W_0$$

上記式において、

DW：分子量保持率

W₀：製造直前の分子量

W₁：使用後、12ヶ月間土中に放置した後の分子量

さらに、実施例13で得られた乳酸系ポリマーフィルムF-2の引張破断強度を引張試験機を用いて、引張速度50cm/minにて測定した。その結果、引張破断強度は4.6kgf/mm²であった。また、F-2を23℃において21日間放置した後の引張破断強度は2.

4 kgf/mm²であった。

【0056】比較例11

ポリ塩化ビニル（平均重合度1100）100重量部、ジオクチルフタレート35重量部、複合安定剤2重量部、紫外線吸収剤としてTPを1.0重量部および複合脂肪酸アミド（ステアリン酸：パルミチン酸アミド、7：3重量比）1重量部を含む樹脂組成物をカレンダー法により混練、圧延し、厚さ100μmの軟質塩化

ビニルフィルムを得た。得られた軟質塩化ビニルフィルムを実施例12と同様にして12ヶ月間土中に埋めた後、テトラヒドロフランに溶解し、GPCにより分子量保持率を実施例12と同様にして評価し、得られた結果を【表10】に示す。

【0057】

【表10】

		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例11
乳酸系ポリマーフィルム		F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	軟質塩化ビニルフィルム
ポリマー	種類	P-6	P-7	P-8	P-9	P-5	
	(重量部)	100	90	90	90	100	
トリアセチン(重量部)		--	10	10	--	--	
LAオリゴマー(重量部)		--	--	--	10	--	
紫外線吸収剤	種類	TP	TP	TP	TP	DHB	TP
	(重量%)	0.5	0.1	1.0	0.05	1.0	1.0
押出温度(°C)		230	150	150	130	130	--
フィルム厚さ(μm)		110	100	120	100	100	100
分子量保持率(%)		16	11	10	*	*	98

注> *：分解が進み、土中よりサンプル採取不可。

【0058】

【発明の効果】本発明の乳酸系ポリマー組成物は、耐候性に優れた成形物を与える。また、本発明の乳酸系ポリマー組成物は、乳酸系ポリマーが有する本来の加水分解

性を維持しているので、該組成物から得られた成形物は、使用后廃棄されたとき自然環境下で分解し、廃棄物として蓄積することがない。

フロントページの続き

(72)発明者 森谷 忍

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地
三井東圧化学株式会社内